Über

schwefelhaltige, durch Para- und Meta-Ringschluß entstehende, zyklische Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Albert-Ludwigs-
:: Universität zu Freiburg im Breisgau ::

vorgelegt von

Fritz Beuttel
aus Waldshut.

ACAD.
LUDOVIC.
BASIL.

Freiburg i. Br.
C. A. Wagners Hof- und Universitätsbuchdruckerei
1909.

Dekan:
Prof. Dr. L. Neumann.

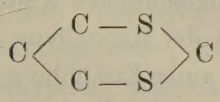
Referent:
Prof. Dr. L. Gattermann.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

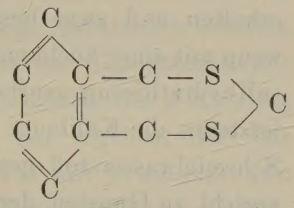
Theoretischer Teil.

In den letzten Jahren hat W. Autenrieth in Gemeinschaft mit verschiedenen Mitarbeitern (Wolf, Hennings, Brüning, Geyer) gezeigt, daß sich zweiwertige Merkaptane mit Aldehyden und Ketonen verhältnismäßig leicht zu zyklischen Verbindungen kondensieren lassen. Diesen letzteren liegt ein sechs-, sieben- oder sechzehngliedriges Ringsystem zu Grunde (I, II, III), je nachdem sie mit Hilfe von Trimethylen-, o-Xylylen- oder Pentamethylen-Sulfhydrat dargestellt werden.

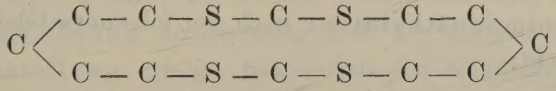
I.



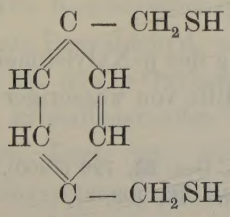
II.



III.

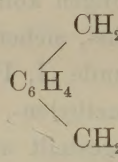


Die Leichtigkeit, mit welcher das o-Xylylenmerkaptan derartige Reaktionen unter Ringschluß eingeht, legte den Gedanken nahe, auch das para-Xylylensulfhydrat

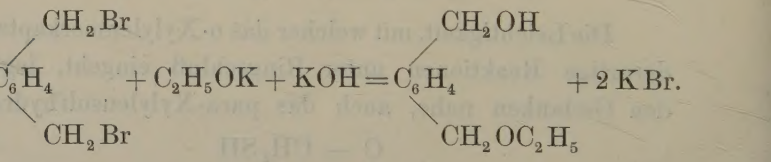


auf seine Kondensationsfähigkeit mit den angeführten karbonylhaltigen Verbindungen zu untersuchen.

p-Xylylensulfhydrat wurde zuerst von A. Kötz[1] aus p-Xylylenbromid mittels einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat dargestellt und von seinem Entdecker als weißer, kristallinischer Stoff vom F.P. 46° beschrieben. Bei der Darstellung dieses Merkaptans nach der von Kötz angegebenen Methode habe ich fast immer als lästiges Nebenprodukt den bereits von Grimaux[2] beschriebenen Monoäthyläther des p-Xylylenglykols



erhalten und zwar besonders dann in größerer Menge, wenn mit einer hochkonzentrierten alkoholischen Kaliumsulfhydratlösung gearbeitet und bei der Herstellung der letzteren die Kalilauge nicht unter guter Eiskühlung mit Schwefelwasserstoff gesättigt wurde. Diese Beobachtung spricht zu Gunsten der Annahme, daß der p-Xylylenglykolmonoäthyläther nach der folgenden Gleichung entsteht:



Eine Trennung des p-Xylylenmerkaptans von diesem Äther kann mit Hilfe von wässeriger verdünnter Natron-

---

[1] Ber. d. D. Ch. Ges. **33,** 729 (1900).

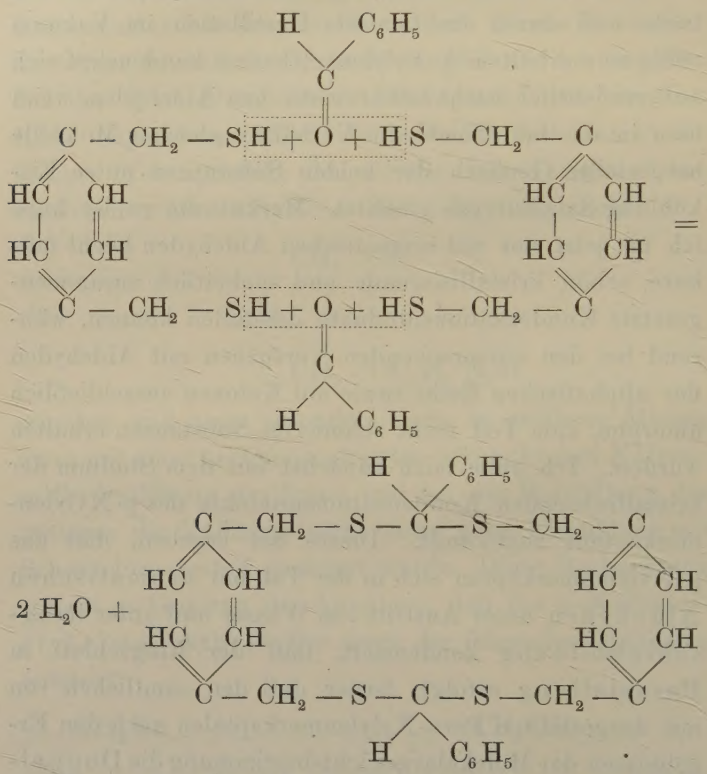
[2] Bull. Soc. Chim. **16,** 193.

lauge leicht bewerkstelligt werden; hierbei geht das Merkaptan in Lösung, das dann beim Ansäuern wieder ausfällt, während der p-Xylylenglykoläther ungelöst bleibt.

Das auf diese Weise von dem Monoäthyläther befreite und durch fraktionierte Destillation im Vakuum völlig rein erhaltene p-Xylylensulfhydrat kondensiert sich außerordentlich leicht mit aromatischen Aldehyden, wenn man in das betreffende, im Verhältnis gleicher Moleküle hergestellte Gemisch der beiden Substanzen unter Eiskühlung Salzsäuregas einleitet. Merkwürdigerweise habe ich bis jetzt nur mit aromatischen Aldehyden leicht faßbare, schön kristallisierende und einheitlich zusammengesetzte Kondensationsprodukte darstellen können, während bei den entsprechenden Versuchen mit Aldehyden der aliphatischen Reihe sowie mit Ketonen ausschließlich amorphe, zum Teil recht schmierige Substanzen erhalten wurden. Ich habe mich zunächst nur dem Studium der kristallisierenden Kondensationsprodukte des p-Xylylenmerkaptans zugewandt. Dieses hat ergeben, daß das p-Xylylenmerkaptan sich in der Tat mit aromatischen Aldehyden unter Austritt von Wasser und unter Ringschlußbildung kondensiert, daß der Ringschluß in Parastellung erfolgt, ferner daß den sämtlichen von mir dargestellten Para-Xylylenmerkaptalen nach den Ergebnissen der Molekulargewichtsbestimmung die Doppelformel gegeben werden muß. Dieses Verhalten habe ich nachgewiesen für die Kondensationsprodukte des p-Xylylensulfhydrates mit Benzaldehyd, mit m- und p-Tolylaldehyd sowie mit m- und p-Oxybenzaldehyd. All den erhaltenen, schön kristallisierenden und scharf schmelzenden Substanzen liegt ein achtzehngliedriges schwefelhaltiges Ringsystem zu Grunde; sie können als

zyklische Duplo-p-Xylylenmerkaptale der betreffenden Aldehyde bezeichnet werden.

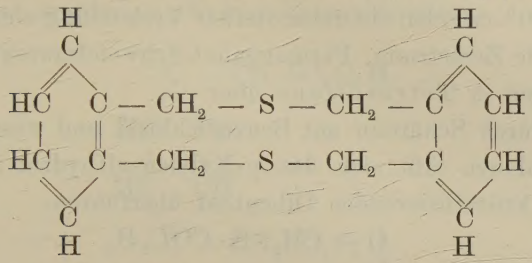
Das p-Xylylenmerkaptal des Benzaldehyds entsteht also nach folgender Gleichung:



Das p-Xylylensulfhydrat verhält sich demnach bei diesen Kondensationsreaktionen geradeso wie das Pentamethylensulfhydrat, das sich nach Versuchen von Autenrieth und Geyer[1] mit Aceton und Diäthylketon ebenfalls zu kristallisierenden Duploverbindungen kondensieren läßt. Daß Substanzen mit vielgliedrigem schwefelhaltigen

[1] Ber. **41**, 4249 (1908).

Ringsystem verhältnismäßig leicht entstehen können, geht daraus hervor, daß bei der Darstellung des o-Xylylenmonosulfids aus o-Xylylenbromid und Schwefelkalium neben ersterem stets das kristallisierende Duplo-o-Xylylensulfid



mit einem zehngliedrigen Ringe gleichzeitig gebildet wird. (Autenrieth und Hennings, Autenrieth und Brüning.)[1]

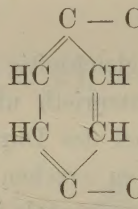
Wie aus der obigen Formel des Duplo-p-Xylylenmerkaptals des Benzaldehyds zu ersehen ist, könnten die sämtlichen Duplo-p-Xylylenmerkaptale in zwei stereoisomeren Formen, nämlich in einer cis- und trans-Form, existieren. Trotz verschiedener dahin zielender Versuche habe ich bis jetzt aus den betreffenden Reaktionsgemischen immer nur ein kristallisierendes Kondensationsprodukt isolieren können.

Der achtzehngliedrige Ring der Para-Xylylenmerkaptale dürfte das meistgliedrige heterozyklische Ringsystem sein, das zurzeit bekannt ist. Obgleich bei seiner Bildung Ringschluß in Parastellung erfolgen muß, tritt dieser verhältnismäßig leicht ein, und der Ring ist auch recht beständig. Naszierender Wasserstoff, wie Zink oder Zinn und Salzsäure, spalten aus den von mir dargestellten p-Xylylenmerkaptalen weder Schwefelwasserstoff noch Merkaptan ab, und Oxydationsmittel wie Kaliumpermanganat und Wasserstoffsuperoxyd sprengen den schwefel-

[1] Ber. **36,** 183 (1903) und **35,** 1388 (1902).

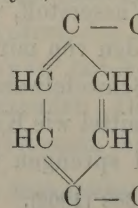
haltigen Ring ebenfalls nicht auf. Auch bei mehrstündigem Kochen mit alkoholischer Kalilauge werden die Duplo-p-Xylylenmerkaptale nicht verändert, nur bei längerer Einwirkung von rauchender Salzsäure im Einschlußrohr bei 180° erleiden sie unter starker Verkohlung eine weitgehende Zersetzung. Permanganat-Schwefelsäuregemisch führt sie in Tetrasulfone über.

Durch Schütteln mit Benzoylchlorid und wässeriger Natronlauge läßt sich das p-Xylylensulfhydrat in sein schön kristallisierendes Dibenzoat überführen.



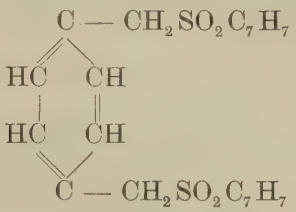
Diese durch ihre Einfachheit ausgezeichnete Methode von Schotten-Baumann kann also nicht nur zum Nachweis der Amid- (NH_2) und Imidgruppe (NH) von primären und sekundären Basen sowie der Hydroxylgruppe (OH) von Alkoholen und Phenolen mit Vorteil benutzt werden, sondern auch zum Nachweis der Sulfhydrylgruppe (SH) der Merkaptane.

Der p-Xylylendibenzyldithioäther, nach einfacher Reaktion leicht erhältlich, liefert bei gemäßigter, nicht ganz zu Ende gehender Oxydation mit Kaliumpermanganat ein Disulfoxyd, dem höchst wahrscheinlich die Formel



zukommt, bei energisch ausgeführter Oxydation hingegen das entsprechende Disulfon. Das Disulfoxyd ließ sich auch nach dem, vor kurzem von O. Hinsberg angegebenen Verfahren leicht darstellen.

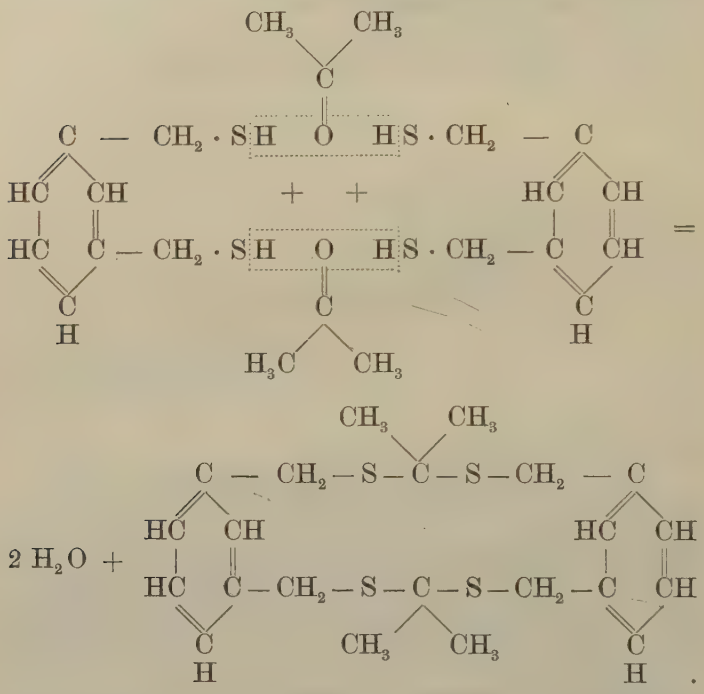
Das erwähnte p-Xylylendibenzyldisulfon



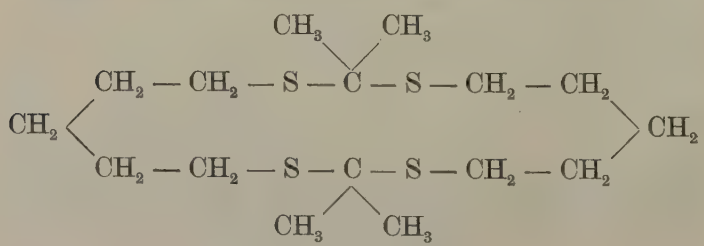
mit der 1,6-Stellung der beiden Sulfongruppen ist, in Übereinstimmung mit der Stufferschen Regel, gegen alkoholische Kalilauge beständig.

Die wider Erwarten so glatt verlaufenden Kondensationen des p-Xylylensulfhydrates mit aromatischen Aldehyden veranlaßten mich, die entsprechenden Versuche mit dem Meta-Xylylensulfhydrat auszuführen. Nach vielen vergeblichen Bemühungen, mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden derartige Kondensationsreaktionen zu verwirklichen und zu leicht faßbaren Derivaten zu gelangen, fand ich schließlich in dem Aceton eine Substanz, welche mit dem m-Xylylensulfhydrat unter dem Einflusse von trockenem Chlorwasserstoffgas ein schön kristallisierendes Kondensationsprodukt lieferte. Die nähere Untersuchung des letzteren zeigte, daß in der Tat zwischen dem Aceton und dem m-Xylylensulfhydrat nach Art der Merkaptolbildung Reaktion eingetreten war und daß dem entstandenen zyklischen m-Xylylenmerkaptol des Acetons nach dem Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung die Doppelformel ge-

geben werden muß. Die Reaktion findet demnach durch die folgende Gleichung ihren richtigen Ausdruck:

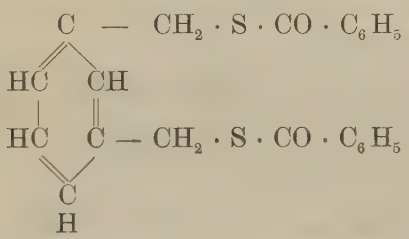


Diese Substanz muß somit als Duplo-m-Xylylenmerkaptol des Acetons bezeichnet werden. Es liegt ihr, wie dem Pentamethylenmerkaptol des Acetons

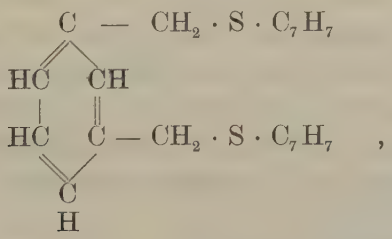


ein sechzehngliedriges Ringsystem zu Grunde. Es besteht überhaupt eine gewisse Ähnlichkeit zwischen dem Pentamethylen- und m-Xylylensulfhydrat, insofern beide Merkaptane ihre SH-Gruppen in der 1,5-Stellung haben und beide nur mit Ketonen, nicht aber mit aromatischen Aldehyden wie das p-Xylylensulfhydrat, mit der 1,6-Stellung der SH-Gruppen, sich zu leicht isolierbaren, kristallisierenden Kondensationsprodukten vereinigen lassen.

Zur näheren Charakterisierung des m-Xylylenmerkaptans habe ich nach der Schotten-Baumannschen Methode sein schön kristallisierendes Dibenzoat:

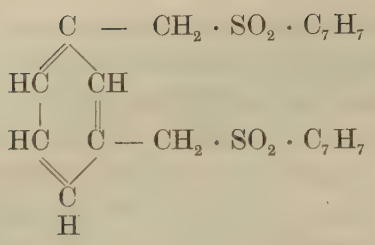


sowie den Dibenzyldithioäther:

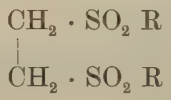


der ebenfalls gut kristallisiert, dargestellt.

Aus dem letzteren wurde in der üblichen Weise ein Disulfon erhalten

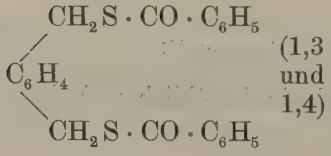


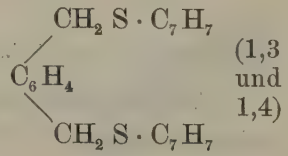
welches, wie zu erwarten war und in Übereinstimmung mit der Stufferschen Regel, durch alkoholische Kalilauge nicht verändert wurde. In diesem Disulfon befinden sich die SO_2R-Gruppen in der 1,5-Stellung zueinander, während ja nach Stuffer nur die 1,2-Disulfone der allgemeinen Formel



durch Alkalilauge aufgespalten werden.

Es scheint mir nicht überflüssig zu sein, darauf hinzuweisen, daß bei den im Vorhergehenden beschriebenen Versuchen mit Meta- und Para-Xylylensulfhydrat immer nur dann die bimolekularen Verbindungen entstanden sind, wenn deren Bildungsmöglichkeit und Existenz nach der Strukturlehre zu erwarten ist, während in allen andern Fällen, wie bei der Darstellung der beiden Dibenzoate und der Dibenzyldithioäther



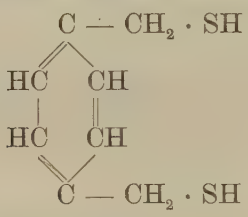


in Übereinstimmung mit der Theorie, die monomolekularen Substanzen erhalten wurden. Nach diesen Tatsachen ist die Schlußfolgerung zulässig, daß die erhaltenen „Duploverbindungen“ keine Komplexmoleküle, sondern richtige chemische Verbindungen im Sinne der Strukturlehre sind.

Experimenteller Teil.

I. Versuche mit p-Xylylenmerkaptan.

Darstellung des p-Xylylenmerkaptans.



Das p-Xylylenmerkaptan hat schon A. Kötz beschrieben[1], ohne jedoch genauere Angaben über seine Darstellung aus p-Xylylenbromid und Kaliumsulfhydrat gemacht zu haben. Ich will deshalb das Verfahren, nach welchem ich dieses Merkaptan rein erhalten habe, im folgenden kurz angeben.

Man stellt sich zunächst eine Kaliumsulfhydratlösung her, indem man eine ziemlich konzentrierte alkoholische Kalilauge, die in 100 ccm etwa 20 g Kaliumhydroxyd enthält und deren Titer vor dem Versuche ermittelt wird, unter Eiskühlung mit Schwefelwasserstoff vollständig sättigt. Zu der so erhaltenen Kaliumsulfhydratlösung (etwas mehr als 2 Moleküle) fügt man unter Umschütteln eine heiße Lösung von 30 g reinem p-Xylylenbromid (F. P. 143,5) in 450 ccm 95 % Alkohol

[1] Berichte d. Deutsch-Chemisch. Gesellschaft **33**, 729 (1900).

möglichst rasch hinzu; diese Menge Alkohol genügt gerade, um das Bromid bei Siedetemperatur zu lösen. Es tritt unter reichlicher Abscheidung von Bromkalium sofort Reaktion ein. Um diese zu Ende zu führen, wird das Gemisch noch 10—20 Minuten unter Rückfluß erhitzt, dann wird der Alkohol größtenteils aus ihm abdestilliert und der Destillationsrückstand mit Wasser versetzt. Das bei der Reaktion gebildete und sich ausscheidende Bromkalium löst sich hierbei auf, während das p-Xylylenmerkaptan abgeschieden wird und die wässerige Flüssigkeit milchig trübt. Letztere schüttelt man wiederholt mit Äther aus und destilliert dann aus diesen Auszügen den Äther ab, wobei ein dickliches Öl zurückbleibt. Aus diesem kann durch fraktionierte Destillation im Vakuum reines p-Xylylenmerkaptan nicht erhalten werden, wie verschiedene Versuche ergeben haben. Bei der Einwirkung der alkoholischen Kaliumsulfhydratlösung auf das p-Xylylenbromid wird nämlich stets, freilich in wechselnder Menge, neben dem Merkaptan auch der Monoäthyläther des p-Xylylenglykols, $HOCH_2C_6H_4CH_2OC_2H_5$ (1,4), gebildet. Dieser hat fast denselben Siedepunkt wie das p-Xylylenmerkaptan, destilliert also mit diesem über und beeinträchtigt zudem die Kondensationsfähigkeit des Merkaptans mit Aldehyden. Nach dem folgenden Verfahren läßt sich aber das p-Xylylenmerkaptan von dem beigemengten Monoäthyläther leicht trennen. Das erhaltene Gemenge der beiden Stoffe, eine ölige Flüssigkeit, wird mit einem Überschusse von wässeriger, etwa 5%iger Natronlauge gut ausgeschüttelt, wobei nur das Merkaptan, nicht aber der Glykoläther gelöst wird; dann läßt man zur Abscheidung des letzteren einige Minuten

ruhig stehen, gießt hierauf die wässerige Flüssigkeit möglichst rasch durch ein angefeuchtetes Filter und säuert das klare Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an. Das hierbei frei werdende, zum Teil in Flocken sich ausscheidende Merkaptan entzieht man der sauren Flüssigkeit mit Äther, destilliert aus der ätherischen Lösung nach dem Trocknen mit Chlorkalcium den Äther ab und unterwirft den Rückstand der Destillation im Vakuum. Bei einem Drucke von 25 mm geht hierbei das reine p-Xylylenmerkaptan bei 158—162° über. Die Destillation habe ich in einem Graphitbade vorgenommen, das sich hier wie in ähnlichen Fällen recht gut bewährt hat. Beim Arbeiten nach dem beschriebenen Verfahren ist die Ausbeute an Merkaptan befriedigend, denn sie beträgt in der Regel 40—45 % der Theorie; z. B. erhielt ich bei einem Versuche aus 50 g Xylylenbromid 14,5 g reines p-Xylylensulfhydrat.

Das p-Xylylenmerkaptan ist in Alkohol, Äther und Natronlauge leicht löslich, besitzt keineswegs unangenehmen Geruch und ist an der Luft recht beständig; es zeigt im Unterschiede zu andern Merkaptanen wenig Neigung zur Bildung von Polysulfiden. Es gibt mit Quecksilberchlorid eine weiße, mit Bleiacetat eine gelbe und mit Kupferacetat eine grüne Fällung.

Kötz beschreibt das p-Xylylenmerkaptan als einen weißen, kristallinischen Stoff vom F.P. 46—47°, während ich es immer als klare, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit erhalten habe, die auch bei längerem Stehen in einer Kältemischung bei —10° bis —15° nicht fest wurde. Nur beim Ansäuern der alkalischen Lösung traten manchmal vorübergehend flockige Ausscheidungen auf, die aber nach dem Abfiltrieren im

Vakuum sehr rasch wieder in den flüssigen Aggregatzustand übergingen.

Es gelang mir, auch das oben erwähnte bei der Darstellung des p-Xylylenmerkaptans fast immer auftretende Nebenprodukt zu isolieren, indem ich die aus der alkalischen Merkaptidlösung nach einigem Stehen sich abscheidenden Öltröpfchen mit wenig Äther aufnahm und den, nach dem Abdunsten des Äthers bleibenden Rückstand der Destillation unterwarf. Ich erhielt so eine bei 250—252° übergehende, angenehm riechende, farblose Flüssigkeit, die nach dem Siedepunkte und dem Ergebnis der Elementaranalyse mit dem zuerst von Grimaux[1] aus p-Xylylendichlorid mit alkoholischer Kalilauge dargestellten Monoäthyläther des p-Xylylenglykols identisch sein mußte. Dieser entsteht besonders dann in reichlicherer Menge, wenn die alkoholische Kalilauge vorher nicht vollständig mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird.

Analyse des p-Xylylenmonoäthylglykoläthers:

0,1135 g Substanz gaben 0,2990 g CO_2 und 0,08260 g H_2O.

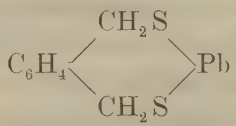
$C_{10}H_{14}O_2$	Mol.-Gew. 166
Berechnet:	Gefunden:
72,24 % C	71,85 % C
8,50 % H	8,17 % H.

Im übrigen bietet die angegebene Reinigung des rohen Merkaptans über das Natriummerkaptid den Vorteil, daß dadurch auch Xylylenbromid, das sich etwa der Reaktion entzogen hat, entfernt wird, denn auch dieses

[1] Bulletin soc. chim. **16**, 193.

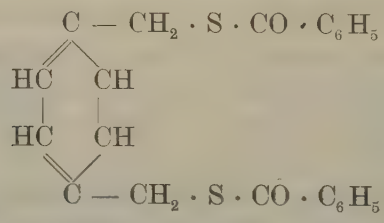
hat annähernd denselben Siedepunkt wie das p-Xylylensulfhydrat und könnte somit letzteres leicht verunreinigen.

Von den Salzen des p-Xylylenmerkaptans suchte ich das Bleimerkaptid darzustellen, und zwar durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des Merkaptans mit einer solchen von Bleiacetat, die mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt war. Hierbei wurde ein amorpher zitronengelber, in Wasser und in Alkohol unlöslicher Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung erhalten. Trotz verschiedener Versuche, unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt, ist es mir bis jetzt nicht geglückt, das neutrale Bleimerkaptid von der Zusammensetzung



rein darzustellen. Die von mir erhaltenen, bei 100° oder im Vakuum getrockneten Niederschläge schwankten in ihrem Bleigehalt zwischen 38—46 %, während das normale Bleimerkaptid 54,60 % Blei enthalten würde.

Dibenzoat des p-Xylylenmerkaptans.



Zur näheren Charakterisierung des Merkaptans habe ich sein Dibenzoat dargestellt, was mir auch mit Hilfe der Schotten-Baumannschen Methode gut gelang. Man löst das p-Xylylenmerkaptan in über-

schüssiger 10 %iger Natronlauge auf, fügt etwas mehr als die berechnete Menge Benzoylchlorid hinzu und schüttelt das Gemisch bis zum Verschwinden des Geruches nach Benzoylchlorid kräftig durch. Hierbei scheidet sich das benzoylierte Merkaptan als weißes, krümliches Pulver aus, das nach dem Auswaschen mit Wasser aus Aceton umkristallisiert wird. Hierdurch erhält man das Dibenzoat in großen, bei 135° schmelzenden Nadeln, die in kaltem Alkohol und in Äther schwer, in Chloroform, Benzol, in warmem Aceton und in siedendem Alkohol leicht löslich sind.

Da dieses Benzoylderivat auch von geschmolzenem Naphtalin leicht gelöst wird, konnte sein Molekulargewicht nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung bestimmt werden.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,0952 g Substanz wurden in 10 g Naphtalin gelöst.

F.P. des Naphtalins ohne Substanz	79,60°
F.P. des Naphtalins mit Substanz	79,42°
Schmelzpunktserniedrigung	0,18°

Konstante R für Naphtalin = 70.

p = Prozentgehalt der Lösung.

ρ = Schmelzpunktserniedrigung.

$$M = R \cdot \frac{p}{\rho} = 370.$$

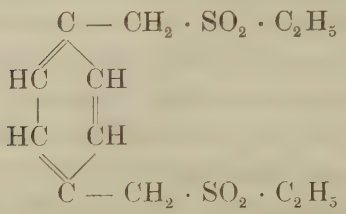
Analyse:

0,2028 g Substanz ergaben 0,2426 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{18}O_2S_2$ Mol.-Gew. 378,25

Berechnet:	Gefunden:
16,95 % S	16,44 % S.

p-Xylylendiäthyldisulfon.



p-Xylylenmerkaptan läßt sich in alkoholischer Lösung mit Hilfe von metallischem Natrium und Halogenalkylen in die entsprechenden Dithioalkyläther überführen.

Zur Darstellung des p-Xylylendithiodiäthyläthers, $C_6H_4(CH_2SC_2H_5)_2$, löst man Natrium (2 Atome) in absolutem Alkohol auf, fügt erst 1 Molekül Xylylenmerkaptan hinzu und dann unter Umschütteln Äthyljodid (2 Moleküle in geringem Überschuß). Schon in der Kälte tritt Reaktion ein, was sich an der Erwärmung der Mischung zeigt. Um den Prozeß zu Ende zu führen, erhitzt man noch kurze Zeit am Rückflußkühler, destilliert dann den Alkohol ab, versetzt den Rückstand, der der Hauptsache nach aus dem Dithioäther und ausgeschiedenem Jodnatrium besteht, mit Wasser und schüttelt mit Äther aus. Beim Abdestillieren des letzteren bleibt dann der Thioäther als gelblich gefärbtes Öl zurück, das als solches, ohne weiter gereinigt zu werden, direkt der Oxydation mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure unterworfen wurde. Diese ist erst dann beendigt, wenn die Permanganatlösung nach einigem Stehen und bei kräftigem Schütteln nicht mehr entfärbt wird. Der bei dieser Operation sich ausscheidende Braunstein enthält das Disulfon; man saugt ihn ab, entzieht ihm durch Auskochen mit Alkohol das Disulfon, welches

nach dem Abdunsten des letzteren zurückbleibt und schließlich durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle in weißen, silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 193° erhalten wird.

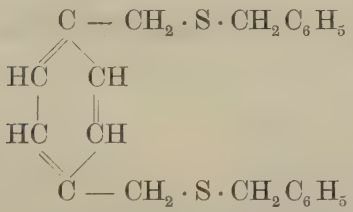
Es ist in heißem Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln reichlich löslich, besonders trifft dies für den Alkohol zu.

Analyse:

0,0744 g Substanz gaben 0,1183 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{18}O_4S_2$	Mol.-Gew. 290,25
Berechnet:	Gefunden:
22,09 % S	21,83 % S.

p-Xylylendibenzyldithioäther.



In ganz analoger Weise wie der eben beschriebene Dithioäther wurde aus p-Xylylenmerkaptan, metallischem Natrium und Benzylchlorid der entsprechende p-Xylylendibenzyldithioäther erhalten, der fest ist und aus Alkohol in weißen, glänzenden Schüppchen vom Schmelzpunkt 65° kristallisiert.

Er ist in Aceton, Benzol, Eisessig, Chloroform, Äther und warmem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich. Mit Wasserdämpfen ist der Dithioäther nicht flüchtig; nach der Bestimmung seines Molekulargewichts

in Naphtalinlösung konnte er daher aus dem Destillationsrückstand fast quantitativ wieder gewonnen werden, nachdem das Naphtalin mit Wasserdämpfen vollständig überdestilliert war.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,1492 g Substanz ergaben in 10 g Naphtalin gelöst eine Schmelzpunktserniedrigung von 0,31°.

für $C_{22}H_{22}S_2$

Berechnet:	Gefunden:
350,25	336.

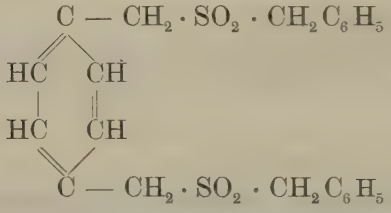
Analyse:

0,1212 g Substanz lieferten 0,1574 g $BaSO_4$.

für $C_{22}H_{22}S_2$

Berechnet:	Gefunden:
18,30 % S	17,83 % S.

p-Xylylendibenzyldisulfon.



Zur Darstellung dieses Disulfons wird der p-Xylylendithiodibenzyläther in möglichst wenig warmem Benzol gelöst und diese Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und gesättigter Kaliumpermanganatlösung tüchtig geschüttelt. Die Oxydation vollzieht sich langsam und ist erst dann beendigt, wenn die Permanganatlösung auch bei längerem Stehen nicht mehr entfärbt wird. Dann wird der ausgeschiedene Braunstein abfiltriert, ausgewaschen und in möglichst wenig schwefliger Säure gelöst. Hierbei scheidet

sich ein weißer Niederschlag ab, der im wesentlichen aus dem Disulfon besteht, dem aber meist geringe Mengen von Disulfoxyd und Ausgangsmaterial beigemengt sind. Um die beiden letzteren Stoffe zu entfernen, wird der abfiltrierte und ausgewaschene Niederschlag mit Aceton unter Rückfluß ausgekocht, wobei das gesuchte Disulfon ungelöst bleibt und zwar meist schon analysenrein, während die Beimengungen gelöst werden.

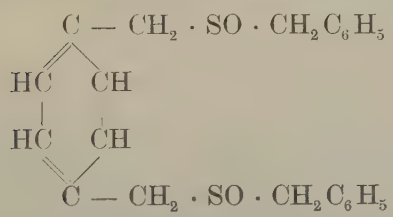
Das p-Xylylendibenzyldisulfon bildet ein weißes, bei 292—294° unter Braunfärbung schmelzendes Pulver, das in Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich ist; von konzentrierter Schwefelsäure wird es ohne Färbung gelöst und beim Eingießen dieser Lösung in Wasser unverändert wieder ausgefällt.

Analyse:

0,1147 g Substanz lieferten 0,1262 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{22}O_4S_2$	Mol.-Gew 414,25
Berechnet:	Gefunden:
15,48 % S	15,11 % S.

p-Xylylendibenzyldisulfoxyd.



Dieses Disulfoxyd ließ sich nach der von O. Hinsberg[1] vor kurzem angegebenen Wasserstoffsuperoxyd-

[1] Berichte der Deutsch. Chemischen Gesellschaft **41**, 2836/9.

Methode leicht darstellen. Man löst 2 g des p-Xylylendithiodibenzyläthers unter Erwärmen in soviel Eisessig, daß die Lösung beim Abkühlen klar bleibt, fügt dann etwas mehr als die berechnete Menge 30 % Wasserstoffsuperoxyd zu und läßt 24 Stunden ruhig stehen. Alsdann verdünnt man dieses Reaktionsgemisch mit ziemlich viel kaltem Wasser, wobei sich ein schneeweißes Pulver abscheidet, das, nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser, in ziemlich viel heißem Alkohol gelöst wird. Beim Erkalten dieser Lösung scheiden sich feine sternförmig angeordnete Nädelchen aus, die bei 232—233° scharf schmelzen und aus dem p-Xylylendibenzyldisulfoxyd bestehen.

Es ist in heißem Aceton und Alkohol, in kaltem Chloroform und Eisessig löslich, in Benzol, Äther und Wasser praktisch genommen unlöslich.

Analyse:

0,1044 g Substanz ergaben 0,1268 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{22}O_2S_2$	Mol.-Gew. 382,25
Berechnet:	Gefunden:
16,77 % S	16,68 % S.

Bemerkenswert ist, daß ich dieses Disulfoxyd auch einmal bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten habe. Ich hatte damals bei dieser Operation nicht so kräftig oxydiert, in der Annahme, es könnte durch zu nachdrückliche Oxydation Terephtalsäure oder Xylylendisulfosäure entstehen. Bei diesem Versuche wurde der Braunstein nicht wie früher durch schweflige Säure in Lösung gebracht, sondern zweimal mit Aceton am Rückflußkühler ausgekocht, wobei dann entstandenes Disulfon

im Braunstein zurückblieb, während aus der Acetonlösung beim Abkühlen in Eis ein weißes Pulver erhalten wurde, das nach dem Umkristallisieren aus Aceton bei 231° scharf schmolz und somit aus p-Xylylendibenzyldisulfoxyd zu bestehen schien. Diese Annahme wurde durch eine Schwefelbestimmung der fraglichen Substanz bestätigt.

Analyse:

für $C_{22}H_{22}O_2S_2$

Berechnet:	Gefunden:
16,77 % S	16,32 %.

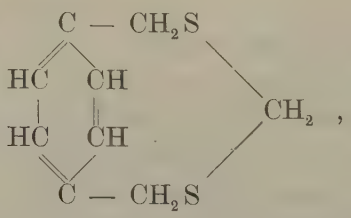
Es sei deshalb nochmals darauf hingewiesen, daß zur Darstellung des Disulfons des p-Xylylendibenzyldithioäthers die Oxydation mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure sehr energisch durchgeführt werden muß. Ferner muß das Oxydationsprodukt, nachdem der Braunstein in schwefliger Säure gelöst ist, erst mit Aceton unter Rückfluß ausgekocht werden, um die nicht zu Ende oxydierten Stoffe in Lösung zu bringen.

Zyklische p-Xylylenmerkaptale.

Mischt man p-Xylylensulfhydrat mit einem Aldehyd oder Keton im Verhältnis gleicher Moleküle und leitet kurze Zeit trockenes Chlorwasserstoffgas ein, so tritt meist alsbald Reaktion ein, indem sich das Gemisch erwärmt, milchig trübt und sich schon nach wenigen Minuten entweder in eine dickliche oder in eine mehr oder weniger feste Masse umwandelt. Trotz eingehender Versuche nach verschiedenster Richtung konnte ich mit Ketonen keine einheitlich zusammengesetzte kristallisierende Derivate erhalten, sondern nur mit Aldehyden, und zwar nur mit solchen der aromatischen Reihe.

Die mit aromatischen Aldehyden dargestellten zyklischen p-Xylylenmerkaptale bilden sich außerordentlich leicht, meist in recht guter, fast quantitativer Ausbeute und sind prächtig kristallisierende, ziemlich beständige Verbindungen, die durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung in entsprechende Sulfone verwandelt werden. Da sie in geschmolzenem Naphtalin leicht und vollständig löslich sind, konnte ihr Molekulargewicht ohne Schwierigkeit und mit großer Genauigkeit bestimmt werden. Hierbei ergab sich die interessante Tatsache, daß den sämtlichen, von mir dargestellten kristallisierenden zyklischen p-Xylylenmerkaptalen das Doppelmolekül zukommt. Die von mir dargestellten p-Xylylenmerkaptale sind mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und werden durch diese auch nicht zersetzt. Infolgedessen konnten sie nach der Bestimmung ihrer Molekulargewichte in Naphtalinlösung quantitativ zurückgewonnen werden und zwar aus dem Rückstande, der blieb, nachdem das Naphtalin mit Wasserdämpfen überdestilliert war.

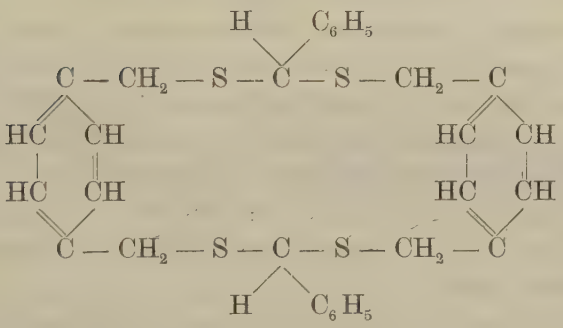
Die Muttersubstanz der von mir dargestellten p-Xylylenmerkaptale wäre das von Kötz[1] beschriebene Derivat:



[1] Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft **33,** 730. Journ. f. pr. Chemie **64,** 526.

ein nach seinen Angaben weißer, amorpher Stoff vom F.P. 149—150°, der in Chloroform nur schwer löslich ist. Er stellte ihn dar durch Einwirkung von Methylenjodid auf das Natriumsalz des p-Xylylenmerkaptans. Trotz genauen Arbeitens nach den Angaben von Kötz ist es mir nicht gelungen, eine Substanz, die obiger Zusammensetzung entsprochen hätte, rein zu erhalten.

Zyklisches Duplo-p-Xylylenmerkaptal des Benzaldehyds.



Zur Darstellung dieser Verbindung bringt man in ein nicht zu kleines Kölbchen 4 g p-Xylylenmerkaptan (1 Mol.) und 3 g frisch destillierten reinsten Benzaldehyd (1 Mol.), welche zusammen eine klare Mischung geben. In diese leitet man unter Abkühlen trockenes Chlorwasserstoffgas ein, wobei sofort Reaktion eintritt. Schon nach wenigen Minuten, wenn nämlich die Mischung mit Salzsäuregas gut gesättigt ist, ist die Reaktion beendet, und man erhält eine dickliche, weiße Masse oder eine solche von mehr pulveriger Konsistenz. Zur Entfernung der Salzsäure wird entweder wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt, oder man bläst durch das Reaktionsprodukt Luft hin-

durch und erwärmt dann mit wenig Alkohol auf dem Wasserbade gelinde, um die schmierigen Beimengungen zu beseitigen; falls es nötig ist, wiederholt man das Erwärmen mit wenig Alkohol noch zwei- bis dreimal, d. h. so lange, bis das p-Xylylenmerkaptal ein weißes, sandiges Pulver bildet. Dieses wird dann abfiltriert, in wenig warmem Chloroform gelöst und die erhaltene Lösung, mit etwa der gleichen Menge Alkohol überschichtet, in einer Kältemischung längere Zeit stehen gelassen. Hierbei kristallisiert das in Alkohol fast unlösliche p-Xylylenmerkaptal des Benzaldehyds in silberglänzenden, rhombischen Blättchen aus, während etwa noch anhaftende Verunreinigungen in der Mutterlauge gelöst bleiben. Um größere Kristalle zu erzielen, kann man nochmals aus Chloroform umkristallisieren, was jedoch nicht notwendig ist, da der Stoff, auf die angegebene Art gewonnen, schon vollständig analysenrein erhalten wird. Er schmilzt scharf und ohne Zersetzung bei 248—249°.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,1397 g Substanz gaben, in 10 g Naphtalin gelöst, eine Schmelzpunktserniedrigung von 1) 0,20°, 2) 0,19°.

für $C_{30}H_{28}S_4$:

Berechnet:	Gefunden:
516,48	1) 488
	2) 513.

Analyse:

1) 0,1140 g Substanz gaben 0,2899 g CO_2 und 0,0595 g H_2O.

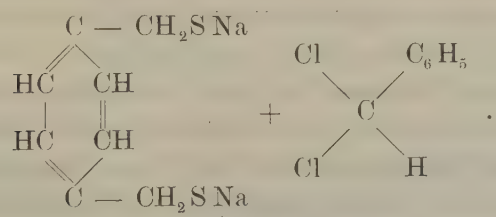
2) 0,1092 g Substanz gaben 0,1960 g $BaSO_4$.

$C_{30}H_{28}S_4$ Mol.-Gew. 516,48

Berechnet:	Gefunden:
69,70 % C	69,36 % C
5,47 % H	5,83 % H
24,83 % S	24,64 % S.

Das Duplo-p-Xylylenmerkaptal des Benzaldehyds ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aceton und Äther selbst beim Erwärmen nur in Spuren löslich, hingegen geht es mit Benzol und Chloroform, besonders beim Erwärmen, leicht in Lösung. Wie bereits erwähnt, konnte ich die Substanz nach der Bestimmung des Molekulargewichts durch Wasserdampfdestillation aus dem Naphtalin unverändert und quantitativ wiedergewinnen. Auch gegen Oxydationsmittel ist sie beständig und beim Erhitzen mit Zink und verdünnter Salzsäure wird aus ihr weder Schwefelwasserstoff noch Merkaptan abgespalten.

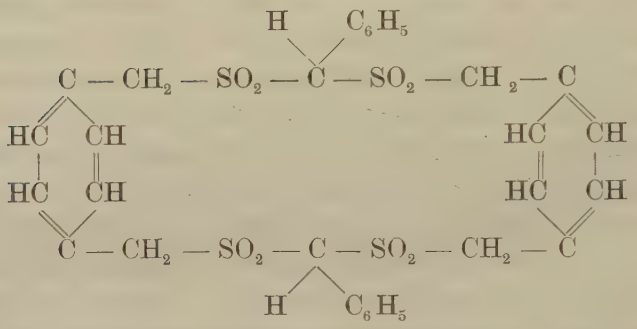
Ich versuchte dieses Merkaptal auch auf anderem Wege zu gewinnen, nämlich durch Einwirkung von Benzalchlorid auf das Natriumsalz des p-Xylylenmerkaptans im Sinne folgender Gleichung:



Es trat zwar nicht in der Kälte, jedoch beim Erwärmen Reaktion ein, ersichtlich an der Ausscheidung von Natriumchlorid; jedoch konnte ich trotz verschiedener

Bemühungen aus dem schmierigen Reaktionsprodukt nichts Einheitliches isolieren.

Tetrasulfon des p-Xylylenmerkaptals des Benzaldehyds.



1 g des im vorhergehenden beschriebenen Merkaptals wird in möglichst wenig Benzol heiß gelöst und diese Lösung mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure der Oxydation unterworfen. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß es erforderlich ist, daß das Merkaptal erst in Benzol gelöst wird, weil sonst die Oxydation desselben zum Sulfon so gut wie nicht eintritt. Mit Vorteil arbeitet man mit der Schüttelmaschine. Der ausgeschiedene Niederschlag von Mangansuperoxyd, der auch das Disulfon enthält, wird abgesaugt und auf einem Tonteller ausgebreitet, damit das Benzol abdunsten kann. Erst wenn er beinahe trocken ist, wird er in schwefliger Säure gelöst und das ungelöst bleibende Disulfon abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Jetzt löst man die Substanz in heißem Chloroform auf, gibt der filtrierten klaren Lösung etwa die gleiche Menge Alkohol zu und

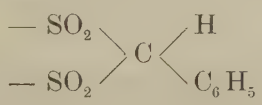
läßt in Eis mehrere Stunden stehen. So erhält man das Disulfon in feinen prismatischen Nädelchen, die weit über 300° schmelzen. Es ist in heißem Chloroform verhältnismäßig leicht, dagegen in Alkohol und Aceton selbst beim Kochen nur äußerst schwer löslich.

Analyse:

0,0640 g Substanz gaben 0,0957 g $BaSO_4$.

für $C_{30}H_{28}O_8S_4$	Mol.-Gew. 644
Berechnet:	Gefunden:
19,90 % S	20,51 % S.

Hennings[1], der das entsprechende monomolekulare o-Derivat dieses Disulfons dargestellt hat, stellte fest, daß das Aldehyd-Wasserstoffatom der



Gruppe

durch Brom ersetzbar wird. Diese Erfahrung suchte ich auch auf meinen Stoff zu übertragen, jedoch ohne Erfolg. Trotzdem ich das Tetrasulfon mehrere Stunden mit gut gesättigtem Bromwasser tüchtig kochte, trat nach dem Abfiltrieren und Umkristallisieren aus Chloroform die Beilsteinsche Halogenprobe nur sehr schwach ein, wohl von etwas anhaftendem Brom herrührend. Eine Analyse bestätigte dies, denn sie zeigte mir, daß reines unverändertes Tetrasulfon vorgelegen hatte.

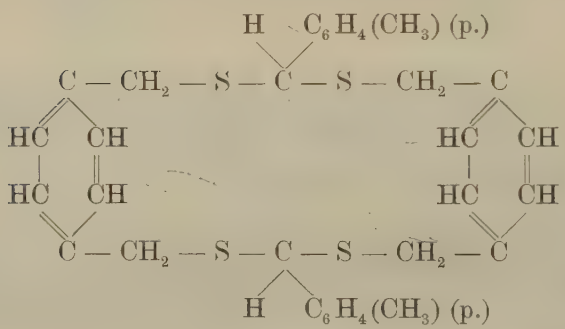
[1] Dissertation Freiburg 1902.

Analyse
nach dem Bromierungsversuche.

0,0750 g Substanz lieferten 0,1105 g $BaSO_4$.

für $C_{30}H_{28}O_8S_4$	Mol.-Gew. 644
Berechnet:	Gefunden:
19,90 % S	20,22 % S.

Zyklisches Duplo-p-Xylylenmerkaptal des p-Tolylaldehyds.



In analoger Weise, wie bei der Darstellung des Benzaldehydmerkaptals verläuft die Kondensation des p-Xylylensulfhydrats mit dem p-Tolylaldehyd, wenn man in die klare Mischung von 4 g des Merkaptans (1 Mol.) und 3,4 g p-Tolylaldehyd (etwas mehr als 1 Mol.) unter Eiskühlung trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung einleitet. Nach Beendigung der Reaktion, was schon nach einigen Minuten der Fall ist, läßt man das Reaktionsprodukt zweckmäßig noch 2—3 Stunden im geschlossenen Gefäße stehen, wobei es sich in der Regel schwach braun färbt, entfernt dann das gelöste Salzsäuregas durch

Schütteln mit Wasser und erwärmt nun mit wenig Alkohol auf etwa 30—40°; die letztere Operation wiederholt man noch ein- bis zweimal oder so oft, bis das Merkaptal ein weißes, sandiges Pulver bildet. Dieses wird vollkommen rein und kristallisiert erhalten, wenn man es in einer zur Lösung gerade genügenden Menge Chloroform unter gelindem Erwärmen löst und diese Lösung, mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol überschichtet, in Eis einige Stunden ruhig stehen läßt. Indem sich so die beiden Flüssigkeiten durch Diffusion langsam mischen, kristallisiert das Merkaptal nahezu quantitativ in schön ausgebildeten kleinen Prismen vom scharfen Schmelzpunkt 266° aus.

Das p-Xylylenmerkaptal des p-Tolylaldehyds ist in warmem Chloroform und Benzol leicht löslich, in Alkohol, Aceton und Äther dagegen nahezu unlöslich. In Bezug auf die Beständigkeit des schwefelhaltigen Ringes dieses Merkaptals gilt das Gleiche wie von dem des Benzaldehydmerkaptals, denn er wird weder durch Oxydation, noch durch naszierenden Wasserstoff, noch durch kochende alkoholische Kalilauge gesprengt.

Molekulargewichtsbestimmung:

0,1372 g Substanz, in 10 g Naphtalin gelöst, ergaben eine Schmelzpunktserniedrigung von 0,18°.

für $C_{32}H_{32}S_4$:

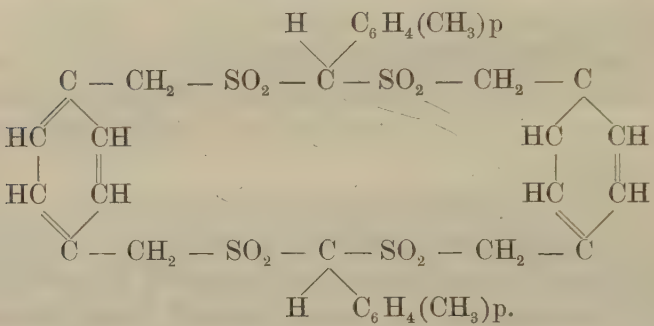
Berechnet:	Gefunden:
544,5	533.

Analyse:

1) 0,1376 g Substanz gaben 0,3535 g CO_2 und 0,0784 g H_2O.
2) 0,1216 „ „ „ 0,2106 „ $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
70,53 % C	70,07 % C
5,92 % H	6,37 % H
23,55 % S	23,78 % S.

Tetrasulfon des p-Xylylen-p-Tolylaldehyd-Merkaptals.



Dieses Tetrasulfon entsteht bei der Oxydation des im vorhergehenden beschriebenen Merkaptals in Benzollösung nach den wiederholt gemachten Angaben. Es wird in bekannter Weise abgeschieden und durch Umkristallisieren aus heißem Aceton unter Zusatz von Wasser rein erhalten. Der Stoff schmilzt bei 280—282° unter Zersetzung; er löst sich nur in heißem Chloroform und viel heißem Aceton.

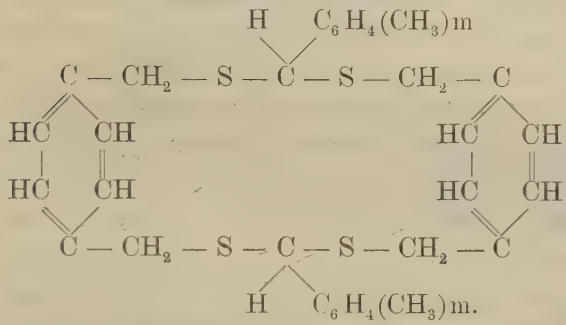
Analyse:

0,1172 g Substanz ergaben 0,1670 g $BaSO_4$.

für $C_{32}H_{32}O_8S_4$:

Berechnet:	Gefunden:
19,09 % S	19,54 % S.

Zyklisches Duplo-p-Xylylenmerkaptal des m-Tolylaldehyds.



In gleicher Weise verläuft auch die Kondensation des p-Xylylenmerkaptans mit m-Tolylaldehyd, wobei ebenfalls schon nach wenigen Minuten die Reaktion beendet ist. Nachdem man das körnige Reaktionsprodukt in der üblichen Weise mittels Alkohol gereinigt hat, erhält man in guter Ausbeute aus Chloroform und Alkohol schöne Nadeln, die bei 219—220° ohne Zersetzung schmelzen, also 46° niedriger wie das oben beschriebene Paraderivat. Gegen Lösungsmittel verhält sich dieses Merkaptal genau so wie jenes.

Molekulargewichtsbestimmung.

0,1040 g Substanz, gelöst in 10 g Naphtalin, ergaben eine Schmelzpunktserniedrigung von 0,14°.

für $C_{32}H_{32}S_4$:

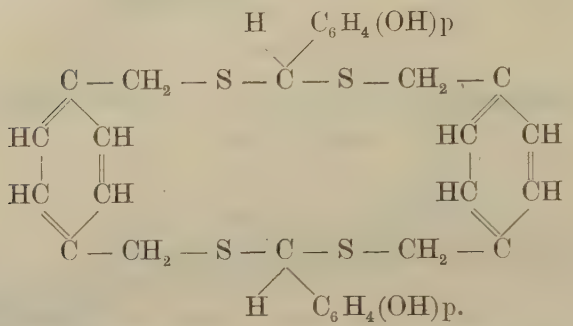
Berechnet:	Gefunden:
544,5	520.

Analyse:

0,1155 g Substanz lieferten 0,2000 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
23,55 % S	23,80 % S.

Zyklisches Duplo-p-Xylylenmerkaptal des p-Oxybenzaldehyds.



Der Versuch mit dem p-Oxybenzaldehyd wird insofern etwas anders angestellt, als diesmal in ätherischer Lösung gearbeitet werden muß. Man mischt 3,0 g p-Xylylensulfhydrat, 2,4 g p-Oxybenzaldehyd (F.P. 116°) und 12 ccm absoluten Äther und erwärmt dieses Gemisch gelinde, bis eine klare Lösung entstanden ist, in die man dann nach dem Erkalten trockenes Chlorwasserstoffgas einleitet. Nach einigem Stehen werden Äther und zugleich die Hauptmenge des gelösten Salzsäuregases durch Durchleiten eines kräftigen Luftstromes vertrieben. Die Reindarstellung dieses Merkaptals erfährt eine kleine Abänderung dahin, daß man das Reaktionsprodukt zunächst mit eiskaltem Alkohol durchschüttelt, wobei die während der Reaktion entstandene gelbgrüne Färbung wieder verschwindet; dann filtriert man den hierbei ungelöst bleibenden Anteil ab, löst ihn in möglichst wenig warmem Aceton und erhitzt diese Lösung kurze Zeit mit Tierkohle. Das klare Filtrat versetzt man unter Umschütteln mit warmem Wasser bis zur bleibenden

Trübung und stellt es dann in Eis. So erhält man dieses Merkaptal in schön ausgebildeten Prismen, die bei 262—264° unter Zersetzung schmelzen. Versetzt man die Mutterlauge mit einer größeren Menge Wasser, so gewinnt man nochmals eine ansehnliche Menge des Merkaptals, das zwar nicht ganz so rein ist, jedoch zum Benzoylieren ohne weiteres verwendet werden kann.

Das Duplo-p-Xylylenmerkaptal des p-Oxybenzaldehyds ist in Aceton, Alkohol und heißem Chloroform leicht löslich, in Benzol und Äther dagegen unlöslich. In kalter Natronlauge löst es sich sehr langsam, dagegen erzielt man beim gelinden Erwärmen eine klare Lösung, aus welcher das Merkaptal beim Ansäuern wieder ausfällt.

Analyse.

1. 0,1001 g Substanz ergaben 0,2395 g CO_2 und 0,0505 g H_2O.

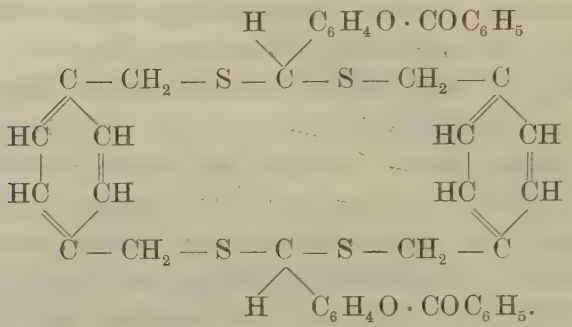
2. 0,0931 g Substanz lieferten 0,1572 g $BaSO_4$.

für $C_{30}H_{28}S_4O_2$ Mol.-Gew. 548,44.

Berechnet:	Gefunden:
65,64 % C	65,25 % C
5,15 % H	5,64 % H
23,38 % S	23,18 % S.

Um auch von dieser Substanz das Molekulargewicht bestimmen zu können, ohne aber etwa infolge Ionisation der Hydroxylgruppe ein falsches Resultat zu erzielen, stellte ich mir das entsprechende Benzoylderivat her.

Dibenzoat des zyklischen Duplo-p-Xylylenmerkaptals des p-Oxybenzaldehyds.



Das Duplo-p-Xylylenmerkaptal des p-Oxybenzaldehyds läßt sich nach der Methode von Schotten-Baumann leicht in sein Dibenzoat überführen. Man schüttelt das Merkaptal mit etwa 5 %iger eiskalter Natronlauge gut an und fügt dann unter weiterem kräftigen Schütteln das Benzoylchlorid hinzu; es wird hierbei eine krümeliche, weiche Masse erhalten, die nach dem Auswaschen erst mit Alkohol gelinde erwärmt wird, um stets anhaftende Verunreinigungen zu beseitigen. Alsdann wird der hierbei ungelöst bleibende Teil in heißem Chloroform gelöst und diese Lösung, mit viel Alkohol überschichtet, in Eis stehen gelassen. Hierbei scheidet sich das Dibenzoat als ein weißes, voluminöses Pulver ab, das aus feinen, prismatischen, bei 233° schmelzenden Stäbchen besteht. Es ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, sehr schwer in heißem Aceton, unlöslich hingegen in Alkohol und Äther. Mit Wasserdampf ist es nicht flüchtig.

Molekulargewichtsbestimmung.

0,1116 g Substanz gaben, in 10 g Naphtalin gelöst, eine Schmelzpunktserniedrigung von 0,10°.

für $C_{44}H_{36}O_4S_4$:

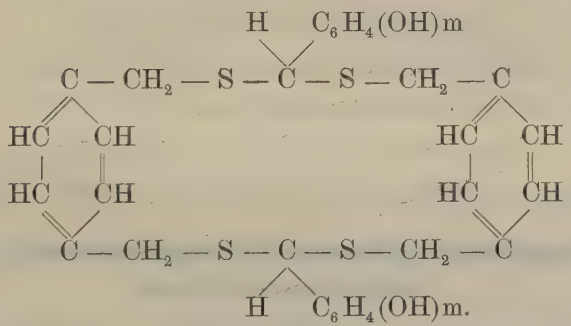
Berechnet:	Gefunden:
756,5	781.

Analyse:

0,0956 g Substanz gaben 0,1180 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
16,95 % S	16,95 % S.

Zyklisches Duplo-p-Xylylenmerkaptal des m-Oxybenzaldehyds.



Man löst je ein Molekül p-Xylylensulfhydrat und m-Oxybenzaldehyd (F.P. 104°) in wenig warmem Äther auf und leitet in die wieder erkaltete Lösung trockenes Salzsäuregas ein. Wie bei dem Versuche mit p-Oxybenzaldehyd muß auch in diesem Falle das Einleiten des Salzsäuregases längere Zeit fortgesetzt werden und zwar zu Beginn ohne Kühlung. Das Einsetzen der Reaktion ist daran zu erkennen, daß sich die ursprüng-

lich farblose Lösung rot färbt und dann ziemlich plötzlich fest wird. Indem man im weiteren eine Reinigung vornimmt, genau wie oben beim p-Oxybenzaldehydderivat beschrieben, erhält man schneeweiße, längliche, prismatische Stäbchen, die bei 251—252° unter schwacher Braunfärbung schmelzen.

Dieses Merkaptal ist beim Erwärmen in den üblichen Lösungsmitteln löslich, jedoch schwer in Chloroform, gar nicht in Äther.

Analyse.

0,1344 g Substanz ergaben 0,2304 g $BaSO_4$.

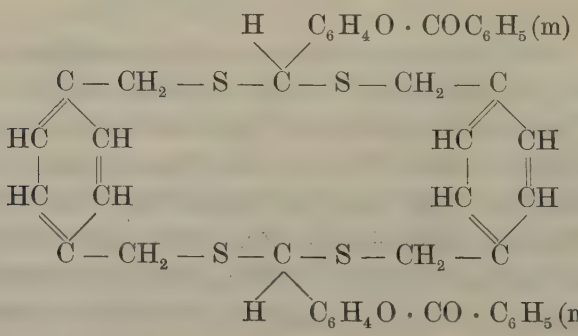
$C_{30}H_{28}O_2S_4$	Mol.-Gew. 548,4.
Berechnet:	Gefunden:
23,38 % S	23,53 % S.

Molekulargewichtsbestimmung.

0,2005 g Substanz gaben, in 10 g Naphtalin gelöst, eine Schmelzpunktserniedrigung von 0,27°.

Berechnet:	Gefunden:
548	516.

Dibenzoat des Duplo-p-Xylylenmerkaptals des m-Oxybenzaldehyds.



In ganz entsprechender Weise wie das Dibenzoat des beschriebenen Duplo-p-Xylylenmerkaptals des p-Oxybenzaldehyds erhält man das isomere m-Derivat nach der bekannten Benzoylierungsmethode. Dieses Dibenzoat kristallisiert aus der heißen Acetonlösung auf Zusatz von Wasser in weißen, glänzenden, bei 169° schmelzenden Prismen. Ein einmaliges Umkristallisieren in dieser Weise genügt, um es völlig analysenrein zu erhalten.

Es ist in kaltem Alkohol und in Äther schwer, in siedendem Alkohol, sowie in Aceton und Chloroform leicht löslich.

Molekulargewichtsbestimmung.

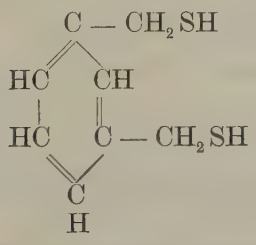
0,1830 g Substanz, in 10 g Naphtalin gelöst, ergaben eine Schmelzpunktserniedrigung von 0,18°.

für $C_{44}H_{36}O_4S_4$:

Berechnet:	Gefunden:
756	712.

II. Versuche mit m-Xylylenmerkaptan.

Darstellung von m-Xylylenmerkaptan.

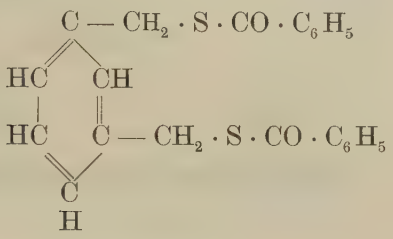


In ganz entsprechender Weise wie das p-Xylylenmerkaptan habe ich das Metaderivat dargestellt, nämlich

durch Einwirkung von 20 %iger alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung auf die ebenfalls alkoholische Lösung von m-Xylylenbromid vom F.P. 97°, nur mit dem Unterschiede, daß ich zur Lösung des letzteren auf je 30 g nur 120 ccm Alkohol verwenden mußte. Ich habe hier das Auftreten eines dem Monoäthyläther des p-Xylylenglykols entsprechenden Glykoläthers zwar nicht direkt beobachten können, habe aber die dort nötige Reinigung des rohen Merkaptans über das Natriummerkaptid angewandt, um sicher reines m-Xylylenmerkaptan zu erhalten. Im übrigen wird die Operation genau wie beim p-Merkaptan ausgeführt und entspricht auch die Ausbeute von 45 % den früheren Angaben. Nicht unerwähnt sei an dieser Stelle, daß beim Arbeiten mit m-Xylylenbromid äußerste Vorsicht geboten ist, weil seine Dämpfe heftige Augenentzündungen hervorrufen können, ähnlich wie die des o-Xylylenbromids, während ich dies beim reinen p-Bromid nur in geringem Maße beobachten konnte. Das m-Xylylensulfhydrat geht, übereinstimmend mit den Angaben von Kötz[1], bei 15 mm Druck bei 157° und bei 25 mm Druck zwischen 168—171° als farblose, nicht fluoreszierende Flüssigkeit über, die schwachen merkaptanähnlichen Geruch zeigt. Es ist an der Luft ziemlich beständig, ohne große Neigung zur Polysulfidbildung zu zeigen; mit Quecksilberchlorid gibt es eine weiße, mit Bleiacetat eine gelbe und mit Kupferacetat eine grüne Fällung. Auch hier ist es mir nicht gelungen, ein einheitlich zusammengesetztes Bleimerkaptid zu isolieren.

[1] Berichte d. Deutsch. Chemisch. Ges. **33**, 730 (1900).

Dibenzoat des m-Xylylenmerkaptans.



Durch kräftiges Schütteln seiner Lösung in Natronlauge mit Benzoylchlorid läßt sich das m-Xylylenmerkaptan in fast quantitativer Ausbeute in das entsprechende Dibenzoylderivat überführen. Da sich dieses nicht als krümliches, leicht abfiltrierbares Pulver, sondern in fein verteiltem Zustande abscheidet, wird es der Flüssigkeit am besten mit Äther entzogen. Nach dem Abdunsten des Äthers löst man den bleibenden, meist dickflüssigen Rückstand in heißem Alkohol auf, erhitzt die Lösung einige Zeit mit Tierkohle und läßt das klare Filtrat im Vakuum stehen. Das Dibenzoat des m-Xylylensulfhydrats kristallisiert dann in zentimeterlangen, sternförmig anschießenden, prismatischen, bei 52,5° schmelzenden Nadeln aus, die also über 80° niedriger schmelzen wie das entsprechende Paraderivat. Es ist in Aceton, Benzol, Chloroform und Äther leicht, etwas schwerer in Alkohol löslich.

Molekulargewichtsbestimmung.

0,1475 g Substanz, gelöst in 10 g Naphtalin, ergaben eine Schmelzpunktserniedrigung von 0,28°.

für $C_{22}H_{18}O_2S_2$:

Berechnet:	Gefunden:
378,25	369.

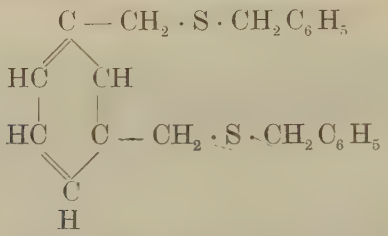
Analyse.

0,1788 g Substanz lieferten 0,2204 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{18}S_2O_2$ Molekulargewicht 378,25.

Berechnet:	Gefunden:
16,95 % S	16,92 % S.

m-Xylylen-Dibenzyldithioäther.



Nach den für die Darstellung des p-Xylylendithiodibenzyläthers gemachten Angaben habe ich den isomeren Dithioäther der Metareihe dargestellt, nämlich durch Einwirkung von Benzylchlorid auf die absolut alkoholische Lösung des Natrium-m-Xylylenmerkaptids. Die Reaktion tritt in der Kälte ein und ist nach kurzem Erwärmen unter Rückfluß beendigt.

Durch zweimaliges Umkristallisieren aus wenig Alkohol unter Zusatz von Tierkohle erhält man den m-Xylylendithiodibenzyläther in silberglänzenden, bei 48° schmelzenden Schuppen, die in Wasser unlöslich, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Molekulargewichtsbestimmung.

0,1310 g Substanz ergaben in 10 g Naphtalin eine Schmelzpunktserniedrigung von 0,27°.

für $C_{22}H_{22}S_2$:

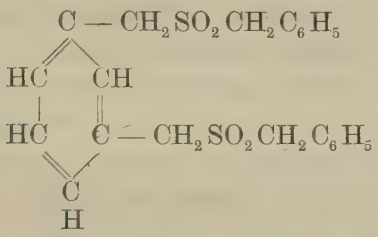
Berechnet:	Gefunden:
350,25	340.

Analyse.

0,1475 g Substanz lieferten 0,1985 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
18,30 % S	18,47 % S.

m-Xylylen-Dibenzyldisulfon.



Indem ich den eben beschriebenen Dithioäther der Oxydation mit Kaliumpermanganat nach dem öfters erwähnten Verfahren unterwarf, erhielt ich dieses Disulfon, und zwar im reinen Zustande durch Lösen in siedendem Aceton und Zufügen von Wasser bis zur bleibenden schwachen Trübung; es kristallisiert dann beim Erkalten in feinen sternförmig gruppierten Nädelchen vom F.P. 225—226° aus.

Im Gegensatz zum Paraderivat ist dieses Disulfon in Aceton und Chloroform beim Erwärmen leicht, in Alkohol und Benzol weniger leicht löslich, während es in Wasser und Äther ganz unlöslich ist.

Analyse.

0,1123 g Substanz lieferten 0,1282 g $BaSO_4$.

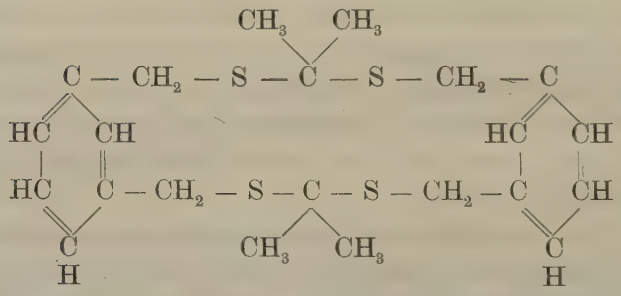
für $C_{22}H_{22}O_4S_2$ Mol.-Gew. 414,25.

Berechnet:	Gefunden:
15,48 % S	15,67 % S.

Zyklische m-Xylylenmerkaptole.

Während das p-Merkaptan sich nur mit aromatischen Aldehyden kondensieren ließ, reagierte das m-Xylylenmerkaptan weder mit diesen noch mit aliphatischen Aldehyden, sondern nur mit Ketonen und zwar besonders mit Aceton. Dem hierbei erhältlichen, schön kristallisierenden, zyklischen m-Xylylenmerkaptol des Acetons kommt nach dem Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung das Doppelmolekül zu. Dieser Substanz liegt also ein sechzehngliedriges schwefelhaltiges Ringsystem zu Grunde. Auch dieses zyklische Merkaptol ließ sich zum Tetrasulfon oxydieren.

Zyklisches Duplo-m-Xylylenmerkaptol des Acetons.



Man leitet in eine Mischung von 3 g m-Xylylenmerkaptan (1 Mol.) und 1,4 g reinsten, frisch destillierten Acetons (etwas mehr als die für ein Molekül berechnete Menge) unter Eiskühlung 5 Minuten lang trockenes Chlorwasserstoffgas ein und läßt dann das Reaktionsgemisch einige Stunden im verschlossenen Kölbchen stehen, wobei es vollkommen fest wird. Die Reindarstellung des Kondensationsproduktes wird in

ähnlicher Weise ausgeführt, wie diejenige der beschriebenen zyklischen p-Xylylenmerkaptale, indem man nämlich die Salzsäure auf die übliche Weise entfernt, dann 2—3mal mit Alkohol von etwa 40° auszieht, den hierbei bleibenden Rückstand in wenig heißem Chloroform löst und schließlich diese Lösung, mit Alkohol überschichtet, in Eis stehen läßt.

Das m-Xylylenmerkaptol des Acetons kristallisiert dann in schönen, schneeweißen, kleinen Prismen aus, die bei 254° scharf und zwar ohne Zersetzung oder Verfärbung schmelzen. Es ist in Benzol, Aceton und heißem Chloroform löslich, dagegen unlöslich in Alkohol, Äther und Petroläther. Beim Arbeiten in der angegebenen Weise wird das m-Xylylenmerkaptol des Acetons in recht befriedigender Ausbeute erhalten.

Molekulargewichtsbestimmung.

0,1374 g Substanz gaben in 10 g Naphtalin eine Schmelzpunktserniedrigung von 0,23°.

für $C_{22}H_{28}S_4$:

Berechnet:	Gefunden:
420,4	418.

Analyse:

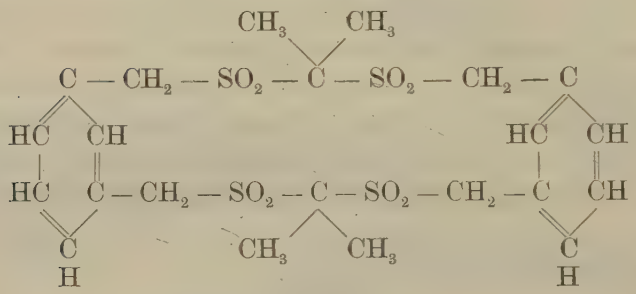
1) 0,1550 g Substanz gaben 0,3544 g CO_2 und 0,1046 g H_2O.
2) 0,1150 g Substanz gaben 0,2535 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
62,80 % C	62,35 % C
6,70 % H	7,54 % H
30,50 % S	30,27 % S.

In Bezug auf die Beständigkeit des sechzehngliedrigen Ringes gilt dasselbe wie bei den zyklischen p-Xylylen-

merkaptalen, denn der Stoff wurde durch Wasserdampfdestillation aus dem Naphtalin quantitativ wieder gewonnen, und ferner wird er weder durch naszierenden Wasserstoff noch durch Oxydation zersetzt.

Tetrasulfon des m-Xylylenmerkaptols des Acetons.



Durch energische Oxydation des eben beschriebenen mit etwas Wasser angerührten Merkaptols in der wiederholt angegebenen Weise wird dieses Sulfon in guter Ausbeute erhalten. Es stellt ein weißes kristallinisches Pulver dar, das in Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist und über 350° schmilzt, sich also genau wie das von Hennings[1] dargestellte Orthoderivat verhält. Aber trotz gründlichem Auswaschen, selbst mit salzsäurehaltigem Wasser, ergab eine Analyse einen Gehalt von nur 22,42 % Schwefel, also 0,96 % weniger als der Theorie entspräche. Bei genauer Untersuchung des erhaltenen Oxydationsproduktes ließ sich ein kleiner manganhaltiger Glührückstand feststellen. Nur durch Lösen desselben in möglichst wenig kalter konzentrierter Schwefelsäure und Eingießen der

[1] Dissertation Freiburg 1902.

klaren, nur schwach gefärbten Lösung in eiskaltes Wasser, wobei das Tetrasulfon unverändert wieder ausfällt, konnte eine analysenreine Substanz erhalten werden, wie mir eine Schwefelbestimmung bestätigte.

Analyse

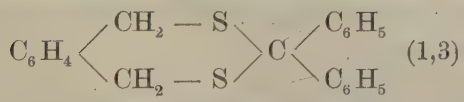
nach der Schwefelsäurebehandlung:

0,1168 g Substanz lieferten 0,2008 g $BaSO_4$.

für $C_{22}H_{28}O_8S_4$	Mol.-Gew. 548,4
Berechnet:	Gefunden:
23,38 % S	23,60 % S.

Da die Substanz vollständig unlöslich ist, konnte ihr Molekulargewicht nicht bestimmt werden. In Analogie mit den Trithioaldehyden und Trithioketonen, welche unter denselben Bedingungen, also durch Permanganatoxydation, entsprechende Trisulfone liefern, darf wohl angenommen werden, daß auch bei der Oxydation des m-Xylylenmerkaptols des Acetons der sechzehngliedrige Ring nicht aufgesprengt wird und daß somit das Doppelmolekül bestehen bleibt.

Zyklisches m-Xylylenmerkaptol des Benzophenons.



(1,3)

Durch Lösen von 3,5 g Benzophenon vom F.P. 49° in 3,0 g m-Xylylenmerkaptan durch gelindes Erwärmen und Einleiten von Salzsäuregas in diese Lösung erhält man ein zähes, klebriges, nicht pulverig werdendes Kondensationsprodukt. Nach Behandlung desselben nach

dem üblichen Reinigungsverfahren wird ein weißes Pulver erhalten, das bei 180° langsam zusammenzusinken beginnt, aber erst bei 250—252° eine tiefblaue Schmelze gibt. Es verhält sich in seinen sonstigen physikalischen Eigenschaften genau wie die andern von mir dargestellten zyklischen Verbindungen, da es in Benzol und Chloroform löslich ist und durch die übrigen Lösungsmittel wieder unverändert gefällt wird, und ist ferner in geschmolzenem Naphtalin leicht und ohne jede Trübung löslich, sowie mit Wasserdampf weder flüchtig noch zersetzlich. Trotz wiederholtem Umfällen konnte ich jedoch den Stoff weder hinreichend rein noch kristallisiert erhalten; die Schmelzpunktsbestimmungen ergaben immer dieselben Werte. Wiederholt ausgeführte Verbrennungen des 75,40 % C enthaltenden Produktes ergaben immer einen etwas zu geringen Kohlenstoffgehalt, während die Schwefelbestimmungen wenigstens annähernd richtige Werte lieferten.

Analyse:

0,1184 g Substanz lieferten 0,1600 g $BaSO_4$.

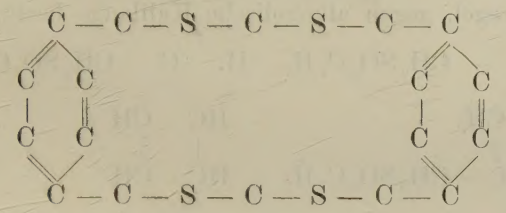
für $C_{21}H_{18}S_2$	Mol.-Gew. 334,25.
Berechnet:	Gefunden:
19,18 %	18,56 %.

Nach einer ebenfalls ausgeführten Molekulargewichtsbestimmung müßte dem Stoff die vier- bis fünffache Formel zukommen.

Zusammenfassung.

1. Para-Xylylensulfhydrat C_6H_4 $(CH_2SH)_2$ (1,4) läßt sich mit aromatischen Aldehyden zu schön kristallisierenden zyklischen p-Xylylenmerkaptalen kondensieren, welchen nach den Ergebnissen der Molekular-

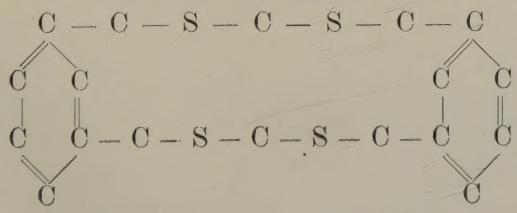
gewichtsbestimmung die doppelte Formel zukommt. All diesen Substanzen liegt das folgende achtzehngliedrige schwefelhaltige Ringskelett zu Grunde:



2. Der achtzehngliedrige Ring der unter 1. angeführten Substanzen ist gegen chemische Agentien verhältnismäßig beständig; er wird weder durch kochende alkoholische Kalilauge, noch durch naszierenden Wasserstoff, noch durch Oxydationsmittel aufgesprengt. Nur rauchende Salzsäure bewirkt im Einschlußrohr bei höherer Temperatur eine weitgehende Zersetzung.

Mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Schwefelsäure liefern die zyklischen Duplo-p-Xylylenmerkaptale entsprechende Tetrasulfone.

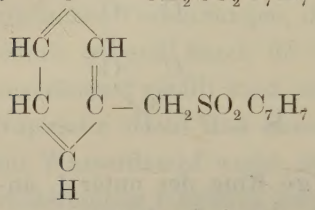
3. Meta-Xylylensulfhydrat läßt sich mit Aceton in analoger Weise zu einem zyklischen m-Xylylenmerkaptol kondensieren, dem ebenfalls die doppelte Formel, also ein sechzehngliedriges Ringskelett, zukommt:



4. Die offenen Disulfone der allgemeinen Formel $C_6H_4\ (CH_2SO_2R)_2$ (1,3) und (1,4), die sich mit Hilfe von

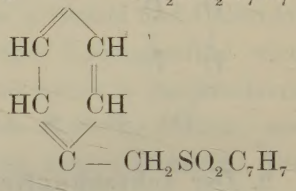
m- und p-Xylylensulfhydrat darstellen lassen und die $-SO_2R$-Gruppen in der 1,5- (I) oder 1,6 (II) Stellung enthalten, sind, entsprechend der Stufferschen Verseifungsregel, gegen alkoholische Kalilauge beständig:

I.



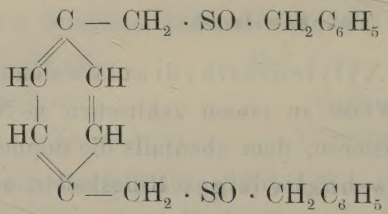
m-Xylylendibenzyldisulfon

II.



p-Xylylendibenzyldisulfon.

5. Aus dem schön kristallisierenden p-Xylylendibenzyldithioäther $C_6H_4\ (CH_2SCH_2C_6H_5)_2$ (1,4) läßt sich sowohl durch gemäßigte Permanganatoxydation, als auch besonders in Eisessiglösung durch Wasserstoffsuperoxyd nach dem von O. Hinsberg angegebenen Verfahren ein kristallisierendes Disulfoxyd darstellen:



Vorliegende Arbeit wurde in der medizinischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. Br. (Direktion Geh. Rat Prof. Dr. H. Kiliani) ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. W. Autenrieth, auf dessen Veranlassung die Arbeit unternommen wurde, für seine gütigst erteilten Ratschläge und für die vielfache Anregung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.